

HLN

BOX PATENT APPLICATION
Attorney Docket: 82314

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

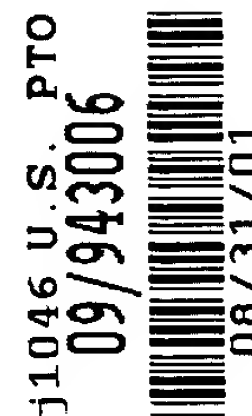
In re Application of:

Masayuki TOBITA et al.

Serial No: Not Yet Assigned

Filed: August 31, 2001

Title: **THERMALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION AND THERMALLY
CONDUCTIVE MOLDED ARTICLE**



REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

BOX PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

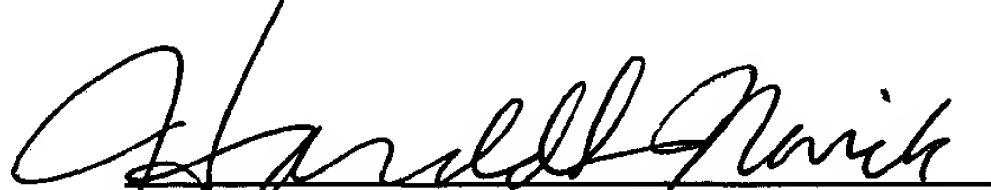
Sir:

In the matter of the above-captioned application, notice is hereby given that the Applicant claims as priority date September 12, 2000 date of the corresponding application filed in Japan, bearing Application Number 2000-276246.

A Certified Copy of the corresponding application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

NATH & ASSOCIATES PLLC

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Harold L. Novick".

Harold L. Novick
Registration No. 26,011
Customer No. 20,529

Date: August 31, 2001

NATH & ASSOCIATES PLLC
1030 Fifteenth Street, N.W., Sixth Floor
Washington, D.C. 20005
(202)-775-8383
HLN/kp

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月12日

出願番号
Application Number:

特願2000-276246

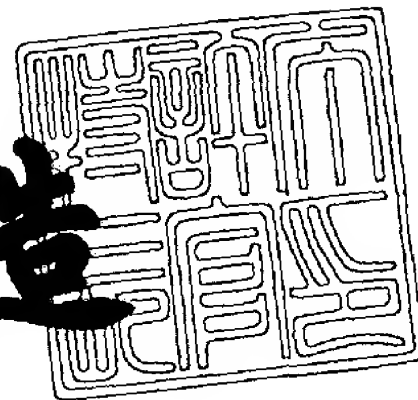
出願人
Applicant(s):

ポリマテック株式会社

2001年 8月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3071674

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20001840

【提出日】 平成12年 9月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 7/20
C08K 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社 R&Dセンター 内

【氏名】 飛田 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社 R&Dセンター 内

【氏名】 石原 奈津子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社 R&Dセンター 内

【氏名】 下山 直之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社 R&Dセンター 内

【氏名】 館田 伸哉

【特許出願人】

【識別番号】 000237020

【氏名又は名称】 ポリマテック 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068755

【住所又は居所】 岐阜市大宮町2丁目12番地の1

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【電話番号】 058-265-1810

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木二丁目 1 0 番 4 号 新宿辻ビル 8
階

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【電話番号】 03-5365-3057

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911144

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料と、熱伝導性充填剤として黒鉛化炭素繊維とを含有する熱伝導性高分子組成物であって、黒鉛化炭素繊維が、メソフェーズピッチを原料とし、紡糸、不融化及び炭化後に粉碎され、その後黒鉛化されて得られる粉末状のものであることを特徴とする熱伝導性高分子組成物。

【請求項 2】 前記黒鉛化炭素繊維は、その繊維直径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 及び密度が $2.20 \sim 2.26 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱伝導性高分子組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱伝導性高分子組成物を所定形状に成形加工してなる熱伝導性成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い熱伝導性を発揮できる熱伝導性高分子組成物及びその組成物を成形加工して得られる熱伝導性成形体に関するものである。さらに詳しくは、電気製品に使用される各種半導体素子や電源、光源、部品などから発生する熱を効果的に放散させる特定の黒鉛化炭素繊維を含有する熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近、電子機器の高性能化、小型化及び軽量化に伴う半導体パッケージの高密度実装化や L S I の高集積化、高速化などによって、電子機器から発生する熱対策が非常に重要な課題になっている。通常、発熱する素子の熱を拡散させるには、熱伝導性の良い金属やセラミックス製のプリント配線基板を使用する方法、基板内に熱を放散させるサーマルビアホールを形成する方法、半導体パッケージ材料として熱伝導性の良い金属やセラミックス或いは樹脂を使用する方法がある。さらに、発熱源と放熱器の間や熱源と金属製伝熱板の間の接触熱抵抗を下げる目

的で、熱伝導率の大きな高分子グリスや柔軟性のある熱伝導性高分子組成物からなるシート材料を介在させたり、熱拡散板や筐体などに熱伝導性高分子組成物からなる成形加工品が用いられている。

【 0 0 0 3 】

これらの熱伝導性を要求される高分子組成物には、従来、樹脂やゴムなどの高分子材料中に熱伝導率の大きい酸化アルミニウムや窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭化ケイ素、石英、水酸化アルミニウムなどの金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物などの充填剤を充填したものが用いられている。しかし、これらの組成物は必ずしも十分に大きな熱伝導性は得られていなかった。

【 0 0 0 4 】

一方、熱伝導性をさらに向上させる目的で、熱伝導率の大きい炭素繊維や黒鉛粉末を高分子材料に充填させた様々な熱伝導性高分子材料が提案されている。

例えば、特開昭 6 2 - 1 3 1 0 3 3 号公報には黒鉛粉末を熱可塑性樹脂に充填した熱伝導性樹脂成形品及び特開平 4 - 2 4 6 4 5 6 号公報にはカーボンブラックや黒鉛などを含有するポリエステル樹脂組成物が開示されている。また、特開平 5 - 1 7 5 9 3 号公報には一方向に引揃えた炭素繊維に黒鉛粉末と熱硬化性樹脂を含浸した機械的強度の高い熱伝導性成形品、及び特開平 5 - 2 2 2 6 2 0 号公報には断面構造を特定したピッチ系炭素繊維を利用した熱伝導性材料が記載されている。

【 0 0 0 5 】

さらに、特開平 5 - 2 4 7 2 6 8 号公報には粒径 1 ~ 2 0 μ m の人造黒鉛を配合したゴム組成物、及び特開平 9 - 2 8 3 9 5 5 号公報には特定のアスペクト比の黒鉛化炭素繊維をシリコーンゴムなどの高分子に分散した熱伝導性シートが開示されている。また、特開平 1 0 - 2 9 8 4 3 3 号公報には結晶面間隔が 0 . 3 3 0 ~ 0 . 3 4 0 n m の球状黒鉛粉末をシリコーンゴムに配合した組成物と放熱シートが開示されている。

【 0 0 0 6 】

加えて、特開平 1 1 - 1 5 8 3 7 8 号公報では特定の加熱処理を施した黒鉛微

粒子をシリコーンゴムに配合した導電性と熱伝導性を有するシリコーンゴム組成物及び特開平 1 1 - 2 7 9 4 0 6 号公報では特定長さの炭素繊維をシリコーンゴムに配合した導電性と熱伝導性に優れる組成物が提唱されている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、発熱量が一段と増大し続ける最近の高性能な電子部品においては、より一層大きな熱伝導性のニーズは高まり続けている。従って、上述のような従来の様々な炭素繊維や黒鉛粉末を充填させた熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性シートであっても、熱伝導性が未だ不十分であり、早急な改善が切望されていた。

【 0 0 0 8 】

例えば、特開平 9 - 2 8 3 9 5 5 号公報に記載の技術では、熱伝導性充填剤として黒鉛質炭素繊維を使用しているものの、炭素繊維の原料を炭化した後黒鉛化し、粉砕したものを使用しているものと考えられる。このため、粉砕後の繊維に縦割れが発生し、黒鉛化処理時に縮重合反応や環化反応が進みにくく、また粉砕された炭素繊維の全表面積中に占める破断面表面積の割合が大きくなる。従って、得られる高分子組成物及び熱伝導性シートの熱伝導性を充分に向上させることができないという問題があった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上述のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、電気部品や電子部品などから発生する多量の熱を効果的に放散できる高い熱伝導性を有する熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高分子材料に含有させる黒鉛化炭素繊維の性質を様々な観点から鋭意研究した結果、特定の製法、形状、密度の黒鉛化炭素繊維を配合させて、より一層高い熱伝導性を有する熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体を見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明における請求項 1 に記載の発明の熱伝導性高分子組成物は、高分子材料と、熱伝導性充填剤として黒鉛化炭素繊維とを含有する熱伝導性高分子組成物であって、黒鉛化炭素繊維が、メソフェーズピッチを原料とし、紡糸、不融化及び炭化後に粉碎され、その後黒鉛化されて得られる粉末状のものであることを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

請求項 2 に記載の発明の熱伝導性高分子組成物は、請求項 1 に記載の発明において、前記黒鉛化炭素繊維は、その繊維直径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 及び密度が $2.20 \sim 2.26 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】

請求項 3 に記載の発明の熱伝導性成形体は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱伝導性高分子組成物を所定形状に成形加工してなるものである。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

熱伝導性高分子組成物は、後述する高分子材料と、熱伝導性充填剤として黒鉛化炭素繊維とを含有している。黒鉛化炭素繊維は、メソフェーズピッチを原料とし、紡糸、不融化及び炭化後に粉碎され、その後黒鉛化されて得られる粉末状のものである。

【 0 0 1 5 】

上記の黒鉛化炭素繊維は短繊維で、その繊維直径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 及び密度が $2.20 \sim 2.26 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。黒鉛化炭素繊維がこれらの条件を満足することにより、熱伝導性高分子組成物さらには熱伝導性成形体の製造が容易になるとともに、熱伝導性が向上する。

【 0 0 1 6 】

黒鉛化炭素繊維は黒鉛化処理前に所定の粒径に粉碎した後に黒鉛化された特定の炭素繊維の粉碎品を用いる。この黒鉛化炭素繊維は、厳密には繊維状のほか、

鱗片状、ウィスカー状、マイクロコイル状、ナノチューブ状などの形状であってもよい。そのような黒鉛化炭素繊維について具体的に説明する。

【 0 0 1 7 】

黒鉛化炭素繊維の原料としては、PAN（ポリアクリロニトリル）、石油系ピッチ、石炭系ピッチなどが用いられるが、光学的異方性ピッチ、すなわちメソフェーズピッチを用いることによって、高い熱伝導性の高分子組成物及び熱伝導性成形体を得られる。このメソフェーズピッチとしては、紡糸可能ならば特に限定されるものではないが、特にメソフェーズピッチの含有量 1 0 0 % のものが高熱伝導化、紡糸性及び品質の安定性の面からも好ましい。

【 0 0 1 8 】

上記の原料を、常法によって溶融紡糸し、不融化し、さらに炭化处理した後に粉碎する。原料ピッチを溶融紡糸する方法としては、特に限定されるものではなく、メルトスピニング法、メルトブロー法、遠心紡糸法、渦流紡糸法などの種々の方法を採用することができる。これらの方法のうち、紡糸時の生産性や得られる黒鉛化炭素繊維の品質の観点からは、メルトブロー法が好ましい。

【 0 0 1 9 】

メルトブロー時の紡糸孔の直径としては、好ましくは 0. 1 ~ 0. 5 mm、さらに好ましくは 0. 1 5 ~ 0. 3 mm である。紡糸孔の直径が 0. 5 mm を越えると、繊維直径が 2 5 μ m 以上と大きくなりやすく、かつ繊維直径がばらつき易くなり品質管理上も好ましくない。一方、紡糸孔の直径が 0. 1 mm に満たないと、紡糸時に目詰まりが生じやすく、また紡糸ノズルの製作が困難になるので好ましくない。

【 0 0 2 0 】

紡糸速度は、生産性の面からは好ましくは毎分 5 0 0 m 以上、さらに好ましくは毎分 1 5 0 0 m 以上、特に好ましくは毎分 2 0 0 0 m 以上である。紡糸温度は、原料ピッチにより多少変化するが、原料ピッチの軟化点以上でピッチが変質しない温度以下であれば良く、通常は 3 0 0 ~ 4 0 0 $^{\circ}$ C、好ましくは 3 0 0 ~ 3 8 0 $^{\circ}$ C である。また、メルトブロー法は、数十ポイズ以下の低粘度で紡糸し、かつ高速冷却することによって、黒鉛層面が繊維軸に平行に配列しやすくなる利点も

ある。

【 0 0 2 1 】

原料ピッチの軟化点も特に限定されるものではないが、前記紡糸温度との関係から、軟化点が低くまた不融化反応速度の速いものの方が、製造コスト及び安定性の面で有利である。よって、原料ピッチの軟化点は、好ましくは230～350℃、さらに好ましくは250～310℃である。

【 0 0 2 2 】

紡糸後のピッチ系炭素繊維は、常法により不融化処理される。不融化処理方法としては、例えば、二酸化窒素や酸素などの酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法、硝酸やクロム酸などの酸化性水溶液中で処理する方法、さらには、光やγ線などにより重合処理する方法などを採用することができる。より簡便な不融化処理方法は空気中で加熱処理する方法であり、原料により若干異なるが、平均昇温速度は好ましくは3℃/分以上、さらに好ましくは5℃/分以上で、350℃程度まで昇温させながら加熱処理すると良い。

【 0 0 2 3 】

炭素繊維の粉碎方法としては、不融化処理した繊維の段階で実施しても良いが、不融化処理した繊維を、好ましくは250～1500℃、さらに好ましくは500～900℃の温度で不活性ガス中にて軽度に炭化した後、粉碎することが好ましい。軽度に炭化とは、炭素繊維が実質上処理温度に達した状態であることを意味し、具体的には処理雰囲気温度で10分以上処理することを意味する。不融化した繊維を250～1500℃の温度で軽度に炭化し粉碎することによって、粉碎後の繊維の縦割れを防ぐことができ、粉碎時に新たに表面に露出した黒鉛層面がより高温での黒鉛化処理時に縮重合反応、環化反応が進みやすくなり、熱伝導性の高い高分子組成物及び熱伝導性成形体を得ることができる。この処理温度が250℃未満では炭化の程度が不十分になりやすく、1500℃を越えると炭素繊維の強度が大きくなって粉碎が困難となる。

【 0 0 2 4 】

従来技術のように、紡糸した繊維を高温で黒鉛化してから粉碎してしまうと、繊維軸方向に発達した黒鉛層面に沿って開裂が発生し易くなり、粉碎された炭素

繊維の全表面積中に占める破断面表面積の割合が大きくなって、熱伝達しにくくなるので好ましくない。

【 0 0 2 5 】

不融化、炭化後の繊維を粉碎するには、ピクトリーミル、ジェットミル、高速回転ミルなどの粉碎機或いはチョップド繊維で用いられる切断機を利用することが有効である。粉碎を効率良く実施するためには、上記各種方法に共通して、例えばプレートを取り付けたローターを高速で回転することにより、繊維軸に対し直角方向に繊維を寸断する方法が適切である。粉碎された繊維の繊維長は、ローターの回転数、プレートの角度などを調整することにより制御される。粉碎方法としては、ボールミルなどの磨砕機による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直角方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなるので望ましくない。

【 0 0 2 6 】

次いで、粉碎した繊維を高温で黒鉛化处理することによって黒鉛構造を発達させる。その処理温度としては、好ましくは 2500°C 以上、さらに好ましくは 2800°C 以上、特に好ましくは 3000°C 以上である。その結果、得られる黒鉛化炭素繊維の繊維長さ方向の熱伝導率は高まり、好ましくは $400\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、さらに好ましくは $800\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、特に好ましくは $1000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。

【 0 0 2 7 】

このような黒鉛化处理により、繊維形状が保持された粉末状の黒鉛化炭素繊維が得られる。この黒鉛化炭素繊維の繊維直径は $5\sim 20\mu\text{m}$ 、平均粒径が $10\sim 500\mu\text{m}$ 、密度が $2.20\sim 2.26\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。繊維直径は $5\sim 20\mu\text{m}$ の範囲が工業的に生産しやすく、得られる熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体の熱伝導性が大きくなる。また、平均粒径は $10\mu\text{m}$ より小さいと組成物中或いは成形体中の黒鉛化炭素繊維同士の接触が少なくなり、熱の伝達経路が不十分になって熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体の熱伝導性が低下する。一方、平均粒径が $500\mu\text{m}$ よりも大きいと、黒鉛化炭素繊維が嵩高くなって高分子材料中に高濃度で充填することが困難になるので好ましく

ない。

【 0 0 2 8 】

より好ましい繊維直径は $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均粒径は $15 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましい繊維直径は $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 、平均粒径は $15 \sim 100 \mu\text{m}$ である。なお、上記の平均粒径は、レーザー回折方式による粒度分布から算出することができる。

【 0 0 2 9 】

また、黒鉛化処理された粉末状繊維の密度が 2.20 g/cm^3 未満であると黒鉛化が不十分となり、得られる熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体の熱伝導性が低下してしまう。一方、理想的な黒鉛の密度は 2.26 g/cm^3 であり、それ以上密度を上げることは困難である。

【 0 0 3 0 】

なお、黒鉛化された炭素繊維の表面処理を目的として、黒鉛化炭素繊維の表面を予め電解酸化などによる酸化処理を施したり、カップリング剤やサイジング剤で処理することによってマトリックスの高分子材料との濡れ性や充填性を向上させたり、高分子材料と粉末界面の剥離強度を改良することが可能である。また、黒鉛化炭素繊維の表面に金属やセラミックスなどを無電解メッキ法、電解メッキ法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などによる物理的蒸着法、化学的蒸着法、塗装法、浸漬法、微細粒子を機械的に固着させるメカノケミカル法などの方法によって被覆させることもできる。

【 0 0 3 1 】

さらに、熱伝導性高分子組成物には、上述の黒鉛化炭素繊維のほかに、他の粉末形状や繊維形状の金属やセラミックス、具体的には、銀、銅、金、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウムなどや金属被覆樹脂などの従来の熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体に使用されている熱伝導率が大きな充填剤や、従来の黒鉛化炭素繊維、或いは黒鉛化されていない炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、ウィスカー状、マイクロコイル状又はナノチューブ状のカーボンを併用することも可能である。なお、最終製品として特に電気絶縁性

が要求される用途においては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素及び水酸化アルミニウムからなる電気絶縁性の熱伝導性充填剤の少なくとも一種を併用することが好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、熱伝導性高分子組成物の粘度を低下させるためには、揮発しやすい有機溶剤や反応性可塑剤を添加すると効果的である。

次に、前述の高分子材料は、特に限定されるものではなく、通常の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂、架橋ゴムなどを用途と要求性能に応じて選択すれば良い。例えば、熱伝導性接着剤用としては、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂、アクリル樹脂などの接着性高分子材料が好ましく、成形材料用としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、架橋ゴムなどを選択する。これらのうち、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーは、リサイクルが可能である点から好ましい。

【 0 0 3 3 】

具体的な熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体などのエチレン α オレフィン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンアクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル及び変性PPE樹脂、脂肪族及び芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸及びそのメチルエステルなどのポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、シリコーン樹脂、アイオノマーなどの一般的な熱可塑性樹脂のほか、スチレンブタジエン又はスチレンイソプレンブロック共重合体とその水添ポリマー及びスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエス

テル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどの繰返し成形加工できてリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート、シリコーン樹脂、ポリウレタン、ポリイミドシリコーン、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂及び変性 P P E 樹脂などが挙げられる。また、架橋ゴム又はその類似物としては、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、スチレンブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロpreneゴム、エチレンプロピレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ブチルゴム及びハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴムなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

これらの高分子材料の中でもシリコーンゴム、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、ポリイミド、ビスマレイミド、ベンゾシクロブテン、フッ素樹脂、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーより選ばれる少なくとも 1 種、さらに好ましくは、シリコーンゴム、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリウレタン及び熱可塑性エラストマーより選ばれる少なくとも 1 種の材料を用いることが、耐熱性などの温度特性や電氣的信頼性の観点から好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、誘電率、誘電正接が小さくて高周波領域での特性を要求される配線基板用途などには、フッ素樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂、変性 P P E 樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが好ましい。さらに、これらの高分子材料から選択される複数の高分子材料からなるポリマーアロイを使用しても差し支えない。また、硬化性樹脂又は架橋ゴムの架橋方法については、熱硬化に限定されず、光硬化法、湿気硬化法などの公知の架橋方法が採用される。

【 0 0 3 7 】

熱伝導性高分子組成物に含有される黒鉛化炭素繊維の量は、高分子材料 1 0 0

重量部当り、20～500重量部が好ましく、40～300重量部がさらに好ましい。20重量部よりも少ないと、得られる熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体の熱伝導率が小さくて放熱特性が劣る。一方、500重量部を越えると、組成物の粘度が増大して黒鉛化炭素繊維を高分子材料中に均一に分散させることが困難になり、かつ気泡の混入が避けられず好ましくない。

【0038】

高分子材料と所定量の黒鉛化炭素繊維を混合し、必要に応じて脱泡操作などを加えて目的とする熱伝導性高分子組成物を製造する際には、通常のブレンダー、ミキサー、ロール、押出機などの混合、混練装置を使用することができる。得られた熱伝導性高分子組成物は、圧縮成形法、押出成形法、射出成形法、注型成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などのほか、液状組成物の場合には、塗装法、印刷法、ディスペンサー法、ポッティング法などの方法で加工することができる。

【0039】

圧縮成形法、注型成形法、押出成形法、ブレード成形法、カレンダー成形法などによって、シート状などの所定形状に成形加工することによって、放熱特性に優れた熱伝導性成形体を製造することができる。高分子材料に低硬度の架橋ゴムや熱可塑性エラストマーを使用すれば、熱伝導性に優れた柔軟な熱伝導性成形体を得ることができる。

【0040】

熱伝導性成形体の硬度としては、用途に応じて決定すれば良いが、使用時の応力緩和性と追随性に関しては柔軟なほど、すなわち低硬度ほど有利である。具体的な硬度としては、ショアーA硬度で好ましくは70以下、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは、アスカーC硬度が30以下のゲル状のシリコンゴムや熱可塑性エラストマーを高分子材料として使用した低硬度の熱伝導性シートが好適である。なお、熱伝導性シートの厚みについては限定されないが、50 μ m～10mmが好ましく、200 μ m～5mmが特に好ましい。50 μ mよりも薄いと製造し難くなるとともに取り扱い難くなり、10mmよりも厚くなると熱抵抗が大きくなるので好ましくない。

【 0 0 4 1 】

熱伝導性高分子組成物は、熱伝導性成形体として高い熱伝導性が要求される放熱板、熱伝導性シート、配線基板、半導体パッケージ用部材、ヒートシンク、ヒートスプレッダー、筐体などに応用することができる。

【 0 0 4 2 】

以上のような熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性シートの適用例を図 1 ～図 3 を用いて説明する。図 1 (a) に示すように、プリント配線基板 1 1 上には半導体素子 1 2 が配設されるとともに、その半導体素子 1 2 を覆うように放熱器 1 4 が支持部材 1 4 a を介して支持されている。半導体素子 1 2 と放熱器 1 4 との間には前述した熱伝導性シート 1 3 が介装されている。そして、その熱伝導性シート 1 3 により、半導体素子 1 2 からの熱を放熱器 1 4 へ伝導し、放熱効果を向上させている。

【 0 0 4 3 】

図 1 (b) に示すように、プリント配線基板 1 1 上には半導体素子 1 2 が配設されるとともに、プリント配線基板 1 1 と半導体素子 1 2 との間には熱伝導性シート 1 3 が介装されている。

【 0 0 4 4 】

図 1 (c) に示すように、プリント配線基板 1 1 上には半導体素子 1 2 が配設され、その上には熱伝導性シート 1 3 を介して前記熱伝導性高分子組成物の射出成形により成形され上面が凹凸状をなすヒートシンク 1 5 が載置されている。

【 0 0 4 5 】

図 1 (d) に示すように、プリント配線基板 1 1 上には複数の実装部品 1 6 が配設され、その上には熱伝導性シート 1 3 を介して熱伝導性高分子組成物の射出成形により製造された筐体 1 7 が載置されている。

【 0 0 4 6 】

図 2 に示すように、プリント配線基板 1 1 上には半導体素子 1 2 が配設されるとともに、その上には前記熱伝導性高分子組成物により形成された熱伝導性グリス 1 8 を介してヒートスプレッダー 1 9 が載置されている。

【 0 0 4 7 】

図 3 に示すように、ダイパッド 2 0 上には熱伝導性高分子組成物により形成された熱伝導性接着剤 2 1 により半導体チップ 2 2 が接着されている。その半導体チップ 2 2 はボンディングワイヤー 2 3 を介してリードフレーム 2 4 に接続されている。これらの部品は封止剤 2 5 によって封止されている。

【 0 0 4 8 】

図 1 ～図 3 に示すように、発熱する素子と伝熱部材間に、熱伝導性高分子組成物からなる熱伝導性シート 1 3 やペースト状の熱伝導性グリス 1 8 や熱伝導性接着剤 2 1 を、発熱する半導体素子 1 2、電源或いは光源などと伝熱部材である放熱器 1 4、冷却器、ヒートシンク 1 5、ヒートスプレッダー 1 9、ダイパッド 2 0、プリント配線基板 1 1、冷却ファン、ヒートパイプ或いは筐体 1 7 などの間に介在させることによって電子部品を製造することができる。そして、課題である発熱対策を施すことが可能になる。

【 0 0 4 9 】

以上の実施形態によって発揮される効果を以下にまとめて記載する。

- ・ 実施形態で説明した熱伝導性高分子組成物は、黒鉛化処理の前に炭化し粉碎する処理を行うことから、粉碎後の繊維の縦割れを防ぐことができ、粉碎時に新たに表面に露出した黒鉛層面がより高温での黒鉛化処理時に縮重合反応、環化反応が進みやすくなる。このため、熱伝導性の高い高分子組成物及び熱伝導性成形体を得ることができる。従って、電気部品や電子部品などから発生する多量の熱を効果的に放散することができる。

【 0 0 5 0 】

- ・ 黒鉛化炭素繊維の繊維直径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 及び密度が $2.20 \sim 2.26 \text{ g/cm}^3$ であることにより、熱伝導性高分子組成物の製造が容易になるとともに、熱伝導性を向上させることができる。

【 0 0 5 1 】

- ・ 上記の熱伝導性高分子組成物を射出成形法や押出成形法によって、シート状などの所定形状に成形加工し、熱伝導性成形体を容易に得ることができる。

【 0 0 5 2 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

(黒鉛化炭素繊維の試作例 1)

光学異方性で比重 1.25 の石油系メソフェーズピッチを原料として、幅 3 mm のスリットの中に直径 0.2 mm ϕ の紡糸孔を有するダイスを使用し、スリットから加熱空気を噴出させて、紡糸温度 360℃ で溶融ピッチを牽引して平均直径 13 μ m のピッチ系繊維を製造した。紡出された繊維をベルト上に捕集したマットを、空气中で室温から 300℃ まで平均昇温速度 6℃/分で昇温して不融化处理した。引続き、この不融化处理繊維を 700℃ で軽度炭化处理した後、高速回転ミルで粉碎して炭素繊維粉碎品を得た。

【0053】

この炭素繊維粉碎品を、アルゴン雰囲気下で、2300℃ まで昇温後、2300℃ で 40 分間保持し、次いで 3℃/分の速度で 3100℃ まで昇温し、さらに 3100℃ で 1 時間保持してから降温し、黒鉛化された炭素繊維粉碎品を製造した。この黒鉛化炭素繊維粉碎品（試作例 1）の密度、繊維直径、平均粒径の測定結果を表 1 に示す。繊維長さ方向の熱伝導率は、粉碎前のマット形状のものを黒鉛化して測定したところ、1100 W/m·K であった。

(黒鉛化炭素繊維の試作例 2)

光学異方性で比重 1.25 の石油系メソフェーズピッチを原料として、幅 3 mm のスリットの中に直径 0.2 mm ϕ の紡糸孔を有するダイスを使用し、スリットから加熱空気を噴出させて、紡糸温度 360℃ で溶融ピッチを牽引して平均直径 13 μ m のピッチ系繊維を製造した。紡出された繊維をベルト上に捕集したマットを、空气中で室温から 300℃ まで平均昇温速度 6℃/分で昇温して不融化处理した。引続き、この不融化处理繊維を 700℃ で軽度炭化处理した後、アルゴン雰囲気下で、2300℃ まで昇温後、2300℃ で 40 分間保持した。次いで、3℃/分の速度で 3100℃ まで昇温し、さらに 3100℃ で 1 時間保持してから降温し、黒鉛化された炭素繊維を製造した。

【0054】

この黒鉛化された炭素繊維の熱伝導率を測定したところ、1100 W/m·K

であった。この黒鉛化炭素繊維を、高速回転ミルで粉碎して黒鉛化炭素繊維の粉碎品を得た。粉碎品を電子顕微鏡で観察すると、繊維が縦方向に割れていた。この黒鉛化炭素繊維粉碎品（試作例 2）の密度、繊維直径及び平均粒径の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

比較用に市販の超高弾性率ピッチ系黒鉛化炭素長繊維を使用して試作例 1、2 と同様に高速回転ミルで粉碎した。試作例 3 は、三菱化学株式会社製の黒鉛化炭素繊維（繊維の長さ方向の熱伝導率が $1000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）の粉碎品、試作例 4 は、日本グラファイトファイバー株式会社製の黒鉛化炭素繊維（繊維長さ方向の熱伝導率が $800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）の粉碎品である。これらの試作例 3、4 の黒鉛化炭素繊維の粉碎品を電子顕微鏡で観察すると、いずれも繊維が縦方向に割れていた。試作例 3、4 の密度、繊維直径及び平均粒径の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

	試作例 1	試作例 2	試作例 3	試作例 4
密度 (g / cm^3)	2. 2 4	2. 2 3	2. 1 9	2. 1 9
繊維直径 (μm)	9. 0	8. 7	7. 0	6. 9
平均粒径 (μm)	2 5	1 6	2 2	2 5

（実施例 1）

付加型の液状シリコーゴム（東レダウコーニングシリコーン株式会社製）100重量部、シランカップリング剤で表面処理を施した試作例 1 の黒鉛化炭素繊維200重量部、酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製）40重量部、水酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製）20重量部からなる組成物を混合分散して熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を加熱プレス成形して厚み2mmの熱伝導性シートを作製した。得られた熱伝導性シートのアスカーC硬度は17、厚み方向の熱伝導率は $3.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【 0 0 5 7 】

（比較例 1）

黒鉛化炭素繊維として試作例 2 を使用した以外は実施例 1 と同様に熱伝導性高

分子組成物を調製し、加熱プレス成形して厚み 2 mm の熱伝導性シートを作製した。得られた熱伝導性シートのアスカー C 硬度は 1 5、厚み方向の熱伝導率は 3 . 1 W / m · K であった。

【 0 0 5 8 】

(比較例 2)

黒鉛化炭素繊維として試作例 3 を使用した以外は比較例 1 と同様に熱伝導性高分子組成物を調製し、加熱プレス成形して厚み 2 mm の熱伝導性シートを作製した。得られた熱伝導性シートのアスカー C 硬度は 1 7、厚み方向の熱伝導率は 2 . 9 W / m · K であった。

【 0 0 5 9 】

(比較例 3)

黒鉛化炭素繊維として試作例 4 を使用した以外は比較例 1 と同様に熱伝導性高分子組成物を調製し、加熱プレス成形して厚み 2 mm の熱伝導性シートを作製した。得られた熱伝導性シートのアスカー C 硬度は 1 6、厚み方向の熱伝導率は 2 . 9 W / m · K であった。

【 0 0 6 0 】

(実施例 2)

低硬度スチレン系熱可塑性エラストマー（理研ビニル工業株式会社製） 1 0 0 重量部、試作例 1 の黒鉛化炭素繊維 1 2 0 重量部、窒化ホウ素粉末（電気化学工業株式会社製） 2 0 重量部、水酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製） 2 0 重量部からなる組成物を 2 軸押出機で混練してペレット状の熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を押出成形して厚み 3 mm の熱伝導性シートを作製した。得られた熱伝導性シートのショア A 硬度は 6 8、熱伝導率は 2 . 5 W / m · K であった。

【 0 0 6 1 】

(比較例 4)

スチレン系熱可塑性エラストマー（理研ビニル工業株式会社製） 1 0 0 重量部、試作例 2 の黒鉛化炭素繊維 1 2 0 重量部、窒化ホウ素粉末（電気化学工業株式会社製） 2 0 重量部、水酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製） 2 0 重量

部からなる組成物を2軸押出機で混練してペレット状の熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を押出成形して厚み3 mmの熱伝導性シートを作製した。得られた熱伝導性シートのショアA硬度は68、熱伝導率は1.8 W/m・Kであった。

【0062】

(実施例3)

高分子としてポリアセタール樹脂(旭化成工業株式会社製)100重量部、シランカップリング剤で表面処理を施した試作例1の黒鉛化炭素繊維80重量部、酸化アルミニウム粉末(昭和電工株式会社製)20重量部からなる組成物を2軸押出機で混練してペレット状の熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を射出成形して厚み3 mmの熱伝導性成形体を作製した。得られた熱伝導性成形体の熱伝導率は1.7 W/m・Kであった。

【0063】

(比較例5)

高分子としてポリアセタール樹脂(旭化成工業株式会社製)100重量部、シランカップリング剤で表面処理を施した試作例3の黒鉛化炭素繊維80重量部、酸化アルミニウム粉末(昭和電工株式会社製)20重量部からなる組成物を2軸押出機で混練してペレット状の熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を射出成形して厚み3 mmの熱伝導性成形体を作製した。得られた熱伝導性成形体の熱伝導率は1.4 W/m・Kであった。

【0064】

(実施例4)

接着性高分子としてアミン系硬化剤を含むビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製)100重量部、シランカップリング剤で表面処理を施した試作例1の黒鉛化炭素繊維160重量部、酸化アルミニウム粉末(昭和電工株式会社製)20重量部からなる組成物を混合し、接着剤である熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を熱硬化させた厚み1 mmの板状試験片を作製した。得られた板状試験片の熱伝導率は2.8 W/m・Kであった。

【 0 0 6 5 】

(比較例 6)

接着性高分子としてアミン系硬化剤を含むビスフェノール F 型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社製） 1 0 0 重量部、シランカップリング剤で表面処理を施した試作例 4 の黒鉛化炭素繊維 1 6 0 重量部、酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社製） 2 0 重量部からなる組成物を混合し、接着剤である熱伝導性高分子組成物を調製した。この熱伝導性高分子組成物を熱硬化させた厚み 1 m m の板状試験片を作製した。得られた板状試験片の熱伝導率は $2.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

【 0 0 6 6 】

(実施例 5)

図 1 (c) に示すプリント配線基板 1 1 に実装した半導体素子 1 2 と伝熱部材となるヒートシンク 1 5 の間に、実施例 1 の熱伝導性シート 1 3 を配置して半導体装置を組み立てた。そして、半導体装置に通電して 1 0 分後の熱抵抗を測定したところ、 0.15°C/W であった。

【 0 0 6 7 】

(比較例 7)

実施例 5 と同様のプリント配線基板 1 1 に実装した半導体素子 1 2 と伝熱部材となるヒートシンク 1 5 の間に、比較例 1 の熱伝導性シートを配置して半導体装置を組み立てた。この半導体装置に通電して 1 0 分後の熱抵抗を測定したところ、 0.22°C/W であった。

【 0 0 6 8 】

以上のように、実施例 1 ～ 4 の熱伝導性高分子組成物は、いずれも熱伝導性に優れている。また、実施例 5 のように、高度な熱伝導性が要求され発熱量の多い半導体素子とヒートシンクとの間隙に熱伝導性シートを介在させると、熱抵抗値が小さく、発熱量が大きくても電氣的な障害を発生させることなく正常に作動する電子部品を提供することができる。

【 0 0 6 9 】

これに対し、比較例 1、4 は、黒鉛化炭素繊維が縦方向に割れ、得られる熱伝

導性高分子組成物の熱伝導率が劣っている。また、比較例 2、3、5 は、市販の高熱伝導率の黒鉛化炭素長繊維を粉碎した例であり、繊維が縦方向に割れていて、得られる熱伝導性高分子組成物の熱伝導率が小さい。

【0 0 7 0】

なお、前記実施形態を次のように変更して実施することもできる。

- ・ 前記図 1 (b) 及び図 1 (c) に示す熱伝導性シート 1 3 を熱伝導性接着剤 2 1 又は熱伝導性グリス 1 8 に置き換えてもよい。

【0 0 7 1】

- ・ 図 1 (a) に示す支持部材 1 4 a を熱伝導性成形体で構成したり、図 3 に示す封止剤 2 5 を熱伝導性高分子組成物から形成したりしてもよい。これらの構成により、熱の放散効果を高めることができる。

【0 0 7 2】

さらに、前記実施形態より把握される技術的思想について記載する。

- ・ 黒鉛化炭素繊維は、不融化处理した後に不活性ガス中にて炭素繊維が実質上 5 0 0 ~ 9 0 0 °C の処理温度に達した状態に到って炭化した後、粉碎する請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱伝導性高分子組成物。このように構成した場合、粉碎後の繊維の縦割れを防ぐことができ、熱伝導性の高い高分子組成物及び熱伝導性成形体を得ることができる。

【0 0 7 3】

- ・ さらに、電気絶縁性を有する熱伝導性充填剤を含有する請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱伝導性高分子組成物。このように構成した場合、熱伝導性に加えて電気絶縁性をも発揮することができる。

【0 0 7 4】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、次のような効果を奏する。

請求項 1 に記載の発明の熱伝導性高分子組成物によれば、電気部品や電子部品などから発生する多量の熱を効果的に放散できる高い熱伝導性を発揮することができる。

【0 0 7 5】

請求項 2 に記載の発明の熱伝導性高分子組成物によれば、請求項 1 に係る発明の効果に加え、熱伝導性高分子組成物の製造が容易になるとともに、熱伝導性を向上させることができる。

【 0 0 7 6 】

請求項 3 に記載の発明の熱伝導性成形体によれば、シート状などの所定の形態で、電気製品に使用される半導体素子や電源、光源などの部品から発生する多大な熱を効果的に放散できる非常に高い熱伝導性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a) ～ (d) は、熱伝導性成形体又は熱伝導性高分子組成物の適用例を示す側面図。

【図 2】 熱伝導性高分子組成物からなる熱伝導性グリスの適用例を示す側面図。

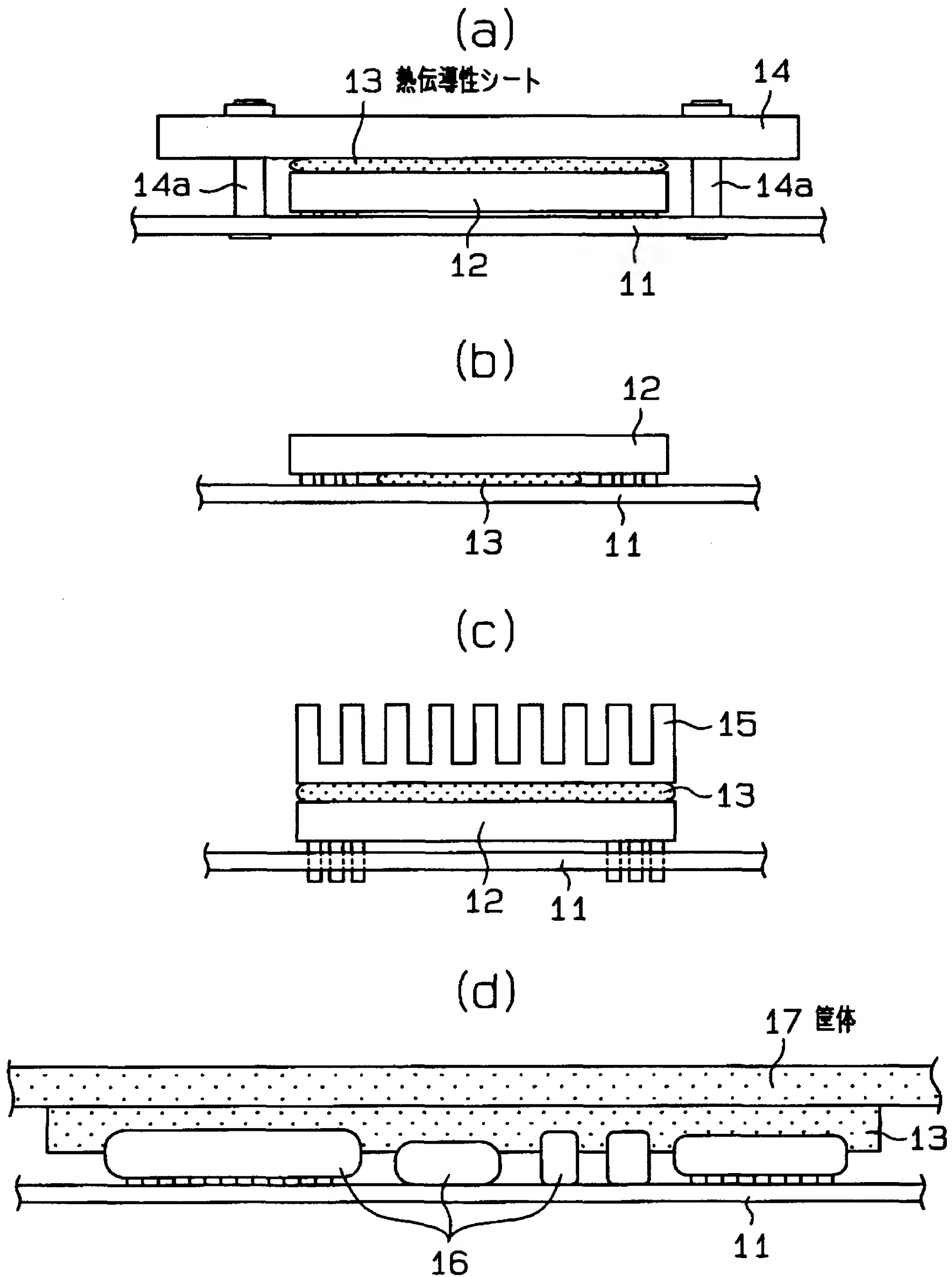
【図 3】 熱伝導性高分子組成物からなる熱伝導性接着剤の適用例を示す断面図。

【符号の説明】

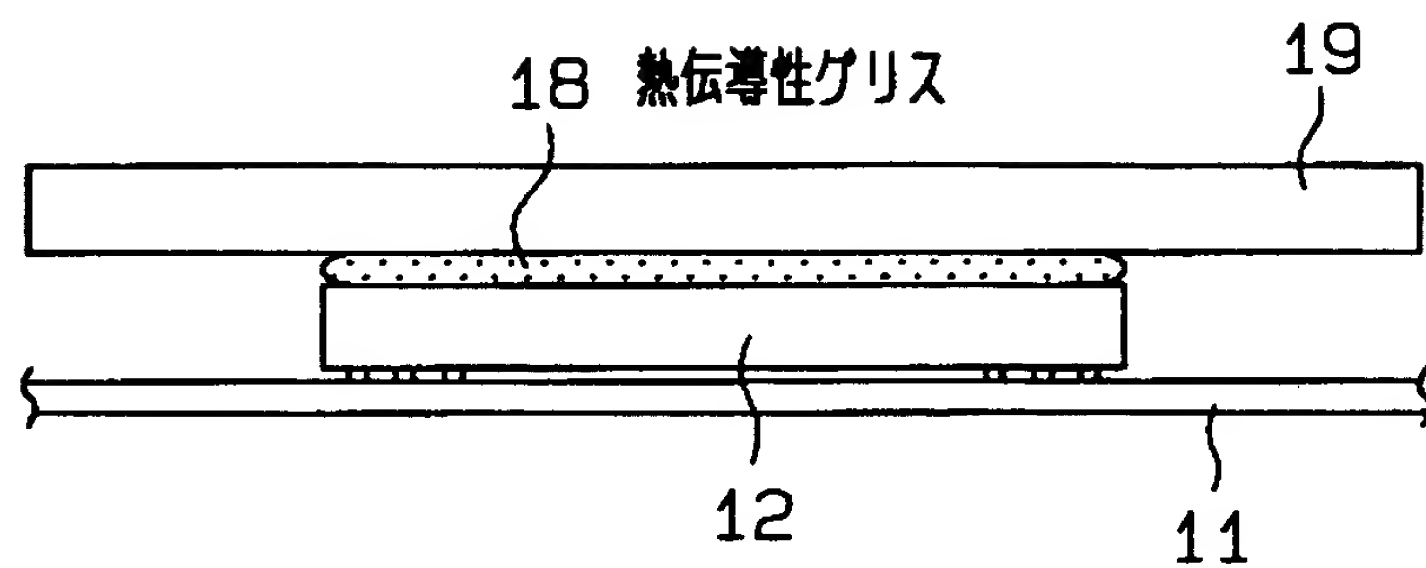
1 3 …熱伝導性成形体としての熱伝導性シート、 1 7 …熱伝導性成形体としての筐体、 1 8 …熱伝導性高分子組成物からなる熱伝導性グリス、 2 1 …熱伝導性高分子組成物からなる熱伝導性接着剤。

【書類名】 図面

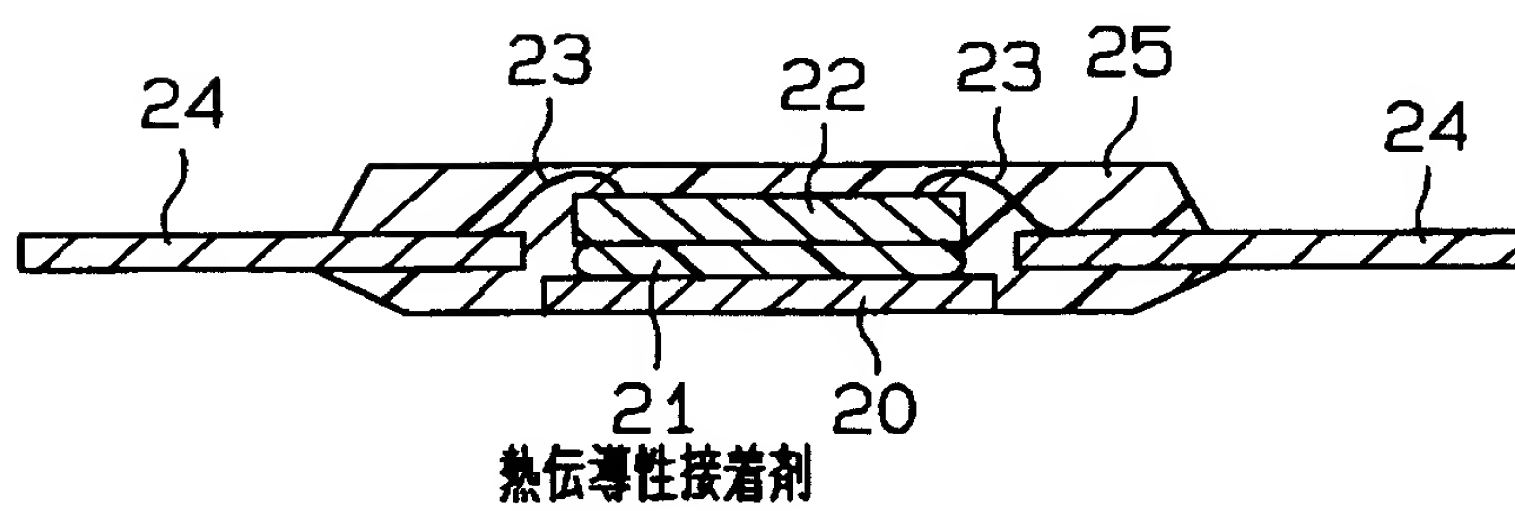
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気部品や電子部品などから発生する多量の熱を効果的に放散できる高い熱伝導性を有する熱伝導性高分子組成物及び熱伝導性成形体を提供する。

【解決手段】 熱伝導性高分子組成物は、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーなどの高分子材料と、熱伝導性充填剤として黒鉛化炭素繊維とを含有するものである。黒鉛化炭素繊維は、メソフェーズピッチを原料とし、紡糸、不融化及び炭化後に粉碎され、その後黒鉛化されて得られる粉末状のものである。また、黒鉛化炭素繊維は、その繊維直径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 及び密度が $2.20 \sim 2.26 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。この熱伝導性高分子組成物を成形加工することにより、熱伝導性シートなどの熱伝導性成形体が得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000237020]

1. 変更年月日 1997年10月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号

氏 名 ポリマテック株式会社